

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-079289

(43)Date of publication of application : 11.04.1987

(51)Int.Cl.

C10C 3/02
// B01J 20/20
C08L 95/00

(21)Application number : 60-218752

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 01.10.1985

(72)Inventor : YAMADA YASUHIRO
HAGIWARA SHIGEJI

(54) CARBONACEOUS MESOPHASE MATERIAL SUPPORTING METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: A novel compound, containing a metal component supported on a carbonaceous mesophase material, very readily producible and used as an adsorbent for a very small amount of radioactive iodine, etc., contained in waste water or catalyst for various chemical reactions, etc.

CONSTITUTION: A compound obtained by supporting 0.01W40wt%, preferably 0.2W20wt%, expressed in terms of simple metal, metal component, e.g. simple substance of copper, iron, Co, Ni, Rb, silver, Mo, Ru, Rh, lead, Pd, gold, mercury, platinum, Ta, etc., or oxide, halide, salt hydroxide, sulfide, etc., or combination thereof, on a carbonaceous mesophase material having preferably about 5µmW3mm average particle diameter, e.g. mesocarbon microbeads or bulk mesophase carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-79289

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)4月11日
 C 10 C 3/02 6683-4H
 // B 01 J 20/20 7106-4G
 C 08 L 95/00 1 0 1 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 金属担持炭素質メソフェーズ体

⑯ 特 願 昭60-218752

⑰ 出 願 昭60(1985)10月1日

⑱ 発 明 者 山 田 泰 弘 鳥栖市宿町字野々下807番地1 工業技術院九州工業技術
 試験所内
 ⑲ 発 明 者 萩 原 茂 示 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成工業株式
 会社内
 ⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
 ㉑ 復 代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一 外1名
 ㉒ 出 願 人 三 菱 化 成 工 業 株 式 有 限 公 司 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉓ 代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

金属担持炭素質メソフェーズ体

2 特許請求の範囲

- (1) 炭素質メソフェーズ体に金属成分を担持させたことを特徴とする金属担持炭素質メソフェーズ体

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な化合物である金属成分を担持させた炭素質メソフェーズ体に関するものである。

(従来の技術)

一般にコールタールピッチ、石油系重質油等の瀝青物などのピッチ類を加熱処理すると、約350～450℃の温度領域において光学的等方性を有するピッチマトリックス中に、約1μm程度の光学的異方性の小球体の生成が見られ、これがしだいに成長し小球体同士が合体

するとともに、ついでには全体が光学的に異方性構造となることは既に広く知られた現象である。ここで、光学的異方性小球体は一般にメソカーボン・マイクロビーズと呼称され、かかるメソカーボンマイクロ・ビーズが成長・合体した無定形の光学的異方性領域はバルクメソフェーズと呼ばれている。

このようなメソカーボンマイクロビーズあるいはバルクメソフェーズ(以下、「炭素質メソフェーズ体」と記す。)はピッチ的炭素と炭素材的炭素を兼備しているため従来の炭素原料に見られない炭素材として近年注目を浴びており、高密度炭素材あるいは炭素電極用バインダピッチ等への応用が検討されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、炭素質メソフェーズ体は単にピッチ的炭素と炭素材的炭素の化学的性質を兼備しているだけではなく、比表面積に対する吸着能あるいは嵩密度などの物理的な面からの特異な性質をも有しており、このような特異な物

的性質に注目し、吸着剤あるいは触媒担体等の新規な応用がなされていなかつた。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者等は、炭素質メソフェーズ体の特異な物理的性質を十分に生かすべく鋭意検討した結果、かかる炭素質メソフェーズ体に有用な金属成分を担持させることにより、新規な吸着剤あるいは新規な触媒等として利用できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は炭素質メソフェーズ体を利用した新規な吸着剤あるいは触媒等の新規な化合物を提供するものであり、これは、炭素質メソフェーズ体に金属成分を担持させたことを特徴とする金属担持炭素質メソフェーズ体により容易に達成される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる炭素質メソフェーズ体はメソカーボンマイクロビーズやバルクメソフェーズ等を製造する一般的な製造法によつて得られたものが使用され、具体的にはコールタールピツ

また、炭素質メソフェーズ体の物性としては20℃でのブタノール浸漬比重が1.10~1.40好ましくは1.20~1.35、 ρ/δ 値が1.5~3.0のものをを用いるのがよい。

このような炭素質メソフェーズ体に担持される金属成分としては、その使用目的により異なるが、具体的には銅、鉄、コバルト、ニッケル、ルビジウム、銀、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、鉛、パラジウム、金、水銀、白金、タンタル等の金属が挙げられ、これらは一種類のみで担持してもよく、2種以上の異なる金属成分を担持させてもよい。また、その形態としては単体、酸化物、ハロゲン化物、塩、水酸化物、硫化物等の金属成分が用いられる。

炭素質メソフェーズ体に担持させる金属成分の量は特に限定されるものではないが、通常金属単体に換算して0.01~40重量%、好ましくは0.1~20重量%程度である。

炭素質メソフェーズ体に金属を担持させる方法としては、通常の触媒担体に触媒成分を浸漬

し、ナフサタールピツチあるいは樹脂等を原料として、不活性雰囲気下、約350~500℃0.5~10時間程度 of 加熱処理条件してピツチマトリックス中に生成するメソカーボンマイクロビーズあるいはメソカーボンマイクロビーズが合体して得られるバルクメソフェーズをピツチマトリックスを選択的に溶解する溶剤、例えばピリジン、キノリン、ニトロベンゼン等やアントラセン油、クレオソート油、石油系芳香族油等のタール油によつて室温であるいは加熱して溶解、分散させた後、分別して得られるメソカーボン・マイクロビーズあるいはバルクメソフェーズが用いられる。

炭素質メソフェーズの形状としては、使用される形態により異なるが、通常球形もしくは粒状のものが用いられ、その大きさも特に限定されるものではないが、平均径1 μ m~5 μ m、好ましくは5 μ m~3 μ m程度を用いるのがよい。バルクメソフェーズを用いる場合は望ましい形状、大きさに粉砕して用いるとよい。

処理する方法、イオン交換法、あるいはそれらを併用する方法等を用いればよく、具体的には使用目的に応じた形状、大きさの炭素質メソフェーズ体を上述した金属の硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物、有機錯化合物等の水溶液あるいは有機溶液に浸漬し、該炭素質メソフェーズ体に金属の可溶性塩を合浸せしめ、次いで乾燥するか、または更に水素ガス、還元性薬品あるいは紫外線照射等による還元により行なわれる。また、これらの炭素質メソフェーズ体を化学反応によつて官能基を導入したものも用いることができる。導入する官能基としてはスルホン酸基、カルボン酸基、ニトロ基、あるいはアミノ基であり、特にイオン交換能を有するスルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基が有用である。尚、浸漬処理を減圧下で行なうと、炭素質メソフェーズ体への金属の担持がより容易となり好ましい。更に、官能基を導入した炭素質メソフェーズ体を用いた場合は容易にかつ多量の金属成分を担持することができるので好ましい。

第 1 表

種 類	出発物質	調製条件		物 性		
		温度 (°C)	時間 (=)	粒 径 (μm)	ブタノール 20°C -a 浸漬比重	ρ/H値
タイプN-MO	ナフサタール ピンチ (石油系)	430	60	44~66	1.34	1.56
タイプC-MO	コールタール ピンチ (石炭系)	430	120	17~44	1.35	1.82

また、本発明における担持とは炭素質メソフエーズ体の表面部に金属成分が付着している状態の場合は勿論のこと、炭素質メソフエーズ体の内部にまでも金属成分が含有されている状態及び両者状態が混在している場合も含めていうものである。

(効果・用途)

本発明によれば、金属担持炭素質メソフエーズ体という新規な化合物は非常に簡便に製造でき、また得られた金属担持炭素質メソフエーズ体は廃水中に含有される微量の放射性ヨウ素等の吸着剤あるいは種々の化学反応等に用いられる触媒等に利用することができる。

以下、本発明を実施例を用いてより具体的に説明するが、本発明の主旨をこえない限り、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

尚、各実施例に用いた炭素質メソフエーズ体の種類、調製方法および物体値をそれぞれ第1表に示す。

実施例1

炭素質メソフエーズ体(タイプN-MO)を濃度1.7 mol/Lの硝酸銀水溶液中に 10^{-3} torrの減圧下で浸漬せしめ、次いで市販の超音波振動装置にて60°C、3時間超音波振動処理を行ない、その後、銀が担持された炭素質メソフエーズ体を浮別した。次いで水洗後100°Cで空気乾燥し、銀担持炭素質メソフエーズ体を得た。

この銀担持炭素質メソフエーズ体をMO-Ag 1とする。

試料中の銀担持量については、銀担持試料を濃硝酸水溶液(試薬特級)により銀を硝酸銀としたのち原子吸光法により定量した。

また、担持銀の平均粒子径は粉末X線回折法により銀の(111)回折線より求めた。この場合、内部標準物質としてシリコン(粒子径が3.25メッシュのもの)の(220)回折線を用いて補正した。用いた対照極は銅(Cu)であり、 $CuK\alpha_1$ 、 $CuK\alpha_2$ の二重線の分離は銀の(111)反射についてはJonesの方法、シリコンの(220)反射についてはRachingerの方法によった。以下の各実施例の場合もこれらの方法を用いて銀担持量および担持銀の平均粒子径を測定した。

MO-Ag 1の銀担持量は6.30重量%、担持銀の平均粒子径は532 Åであつた。

実施例2

実施例1と同様の炭素質メソフエーズ体を用い、実施例1と同様にして銀担持炭素質メソフエーズ体を得た後、更に250°Cで1時間水素還元した。

得られた銀担持炭素質メソフエーズ体をMO-Ag 2とする。MO-Ag 2の銀担持量および担持銀の平均粒子径はそれぞれ6.48重量%および1074 Åであつた。

実施例3

炭素質メソフエーズ体(タイプO-MO)を濃度0.1 mol/Lの過酸素酸銀(AgO_2)のベンゼン溶液に 10^{-3} torrの減圧下で浸漬させた後、超音波振動装置により室温、3時間超音波振動処理を行ない、銀が担持した炭素質メソフエーズ体を浮別し、次いでベンゼンにて洗浄後室温にて 10^{-3} torrの減圧下で乾燥した。

乾燥した銀担持炭素質メソフエーズ体をシャーレに移し、シャーレ中で時折かき混ぜながら、室温で5時間254 nmの紫外線照射により還元した。

この銀担持炭素質メソフエーズ体をMO-Ag 3とする。MO-Ag 3の銀担持量および担持銀の平均粒子径はそれぞれ22.69重量%および226 Åであつた。

このように有機溶媒系での含浸法を用いれば、低濃度硝酸銀水溶液にもかかわらず多量の銀を担持させることが可能である。

実施例4

炭素質メソフェーズ体(タイプM-MO)を濃硫酸溶液により100℃で1時間スルホン化処理を行ない、水で硫酸を希釈した後、分別し、洗浄液のpHが7付近になるまで水洗し、次いでスルホン基が導入された炭素質メソフェーズ体を100℃で空気乾燥した。

得られたスルホン基導入の炭素質メソフェーズ体を濃度0.8 mol/Lの硝酸銀水溶液に 10^{-3} torrの減圧下で浸漬し、30℃、1時間で超音波振動処理を行ない、銀が担持された炭素質メソフェーズ体を分別、水洗後70℃で12時間空気乾燥を行なった。

この銀担持炭素質メソフェーズ体をMO-Ag4とする。スルホン化炭素質メソフェーズ体のイオン交換容量は、1.5 meq/gであつた。MO-Ag4の銀担持量および担持銀の平均粒子

カーボン蒸着

第1図にMO-Ag4のバルク内の銀粒子の分散状態を示す走査電子顕微鏡写真を示す。

第1図ではイオンスパッタリングにより銀の粒子が大きく成長しているが、少なくとも銀粒子が炭素質メソフェーズ体のバルク内に担持分散されていることは明白である。このような観察方法によれば、いずれの実施例のMO-Agにおいて銀粒子が炭素質メソフェーズ体のバルク内に担持分散されている。

参考例

医療排水中の放射性 $^{131}\text{I}^-$ あるいは特に半減期の長い原子炉排水中の $^{130}\text{I}^-$ イオンの除去は重要な問題であり、そこで、銀担持炭素質メソフェーズを I^- イオンの吸着剤に応用した。比較的高濃度領域の吸着測定については、試料0.1gに対して所定の濃度のKI水溶液100mlを加え、25℃で24時間攪拌し、溶液中の I^- イオン量をイオン電極法により測定し、溶

液はそれぞれ10.33重量%および3.59%であつた。このようにあらかじめ炭素質メソフェーズ体にスルホン基を導入すると、実施例1および2の場合より硝酸銀水溶液の濃度が低いにもかかわらず銀担持量が増大する。

尚、銀担持炭素質メソフェーズ体の銀粒子の分散状態については、炭素質メソフェーズ体の薄片検鏡体の調製が困難であるので第2表に示すような方法で検鏡試料を調製し、炭素と銀の反射電子および二次電子の強度差を利用して走査電子顕微鏡により観察した。

試料1: アラルダイト1の割合で練り試料ホルダー上に接着硬化させる。

↓

エメリーで研磨し、次に#600までのパフ研磨を行う。

↓

研磨面を5KV、200μAで約20分間Ar-イオンエッチングする。

↓

液中の I^- イオン減少量から吸着量を求めた。その結果を第3表に示す。

試料	初濃度 (mol/L)	吸着量 (mg/g)
MO-Ag1	6×10^{-3}	50
MO-Ag2	2×10^{-3}	20
	4×10^{-3}	30
	6×10^{-3}	60
MO-Ag4	6×10^{-3}	150~200

比較的低濃度領域における吸着測定については、 $^{131}\text{I}^-$ イオン濃度 4.46×10^{-8} mg/Lの Na^{131}I 水溶液20mlを試料に加え、吸着時間を2.5時間(内振とう時間を1.2時間とした)とし共存塩としてNaClを0.15 mol/L加え、pHを7として測定した。

その場合、試料の量を任意に変化させることにより吸着平衡濃度を変化させた。また、濃度

測定にはシンチレーションカウンターを使用した。その結果を第2図に示す。

尚、比較のために、銀を0.5重量%添着させた活性炭の吸着結果も挙げる。

第2図中において、1はMO-Ag 1、2はMO-Ag 2、3はMO-Ag 4、4は銀添着活性炭をそれぞれ用いた場合の吸着等温線を示したものである。

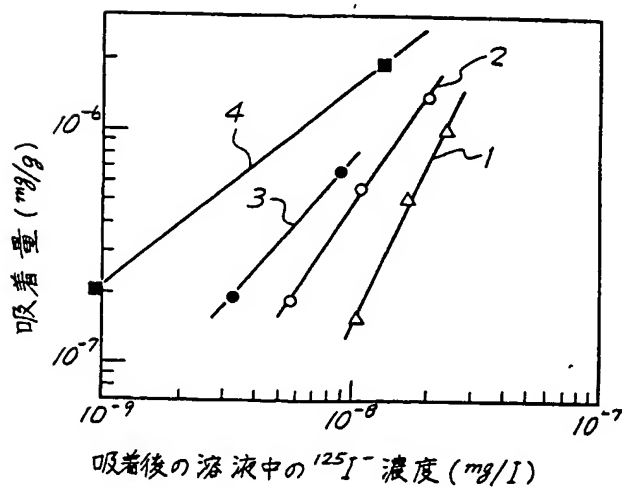
4 図面の簡単な説明

第1図は実施例2により得られた銀担持炭素メソフェーズ体の粒子構造を示す走査電子顕微鏡写真であり、第2図は実施例1、実施例2及び実施例4、更に比較のため銀担持活性炭を用いた場合のI⁻イオンの吸着量を示した図である。

出願人 工業技術院長

(ほか1名)

第2図



吸着後の溶液中の¹²⁵I⁻濃度 (mg/l)

手続補正書 (方式)

昭和61年2月14日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和60年特許願第218752号

2 発明の名称

金属担持炭素質メソフェーズ体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
工業技術院長

(ほか1名)

4 代理人 千 100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成工業株式会社内

TEL (283) 6976

(6806) 弁理士 長谷川

(ほか1名)

5 補正命令の日付 昭和61年1月28日(発送日)

6 補正の対象 代理権を証明する書面及び図面

7 補正の内容 (1) 別紙の委任状を補充する。

(2) 第1図を別紙のとおり訂正する。

以上